

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281747

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

C08G 59/20
C08G 59/50
C08L 63/00
C08L 71/10

(21)Application number : 11-088311

(71)Applicant : NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(22)Date of filing : 30.03.1999

(72)Inventor : OSHIMA AKIO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition which does not show excessive tack when used in the production of prepregs and gives prepregs excellent in storage stability and fabricability and capable of giving a molding excellent in heat resistance by incorporating a specified amount of diaminodiphenyl sulfone in an epoxy resin mixture.

SOLUTION: This composition is prepared by incorporating 20-45 pts.wt. diaminodiphenyl sulfone in 100 pts.wt. epoxy resin mixture comprising 20-50 pts.wt. bisphenol A and/or bisphenol F epoxy resins, 10-30 pts.wt. tetrafunctional glycidylamine epoxy resin, and 3-15 pts.wt. phenoxy resin. The epoxy resin mixture may additionally contain a phenol novolac epoxy resin, usually, in an amount of at most 35 pts.wt. per 100 pts.wt. epoxy resin mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281747

(P2000-281747A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	4 J 0 0 2
59/50		59/50	4 J 0 3 6
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
71/10		71/10	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-88311	(71) 出願人	000004444 日石三菱株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目 3 番12号
(22) 出願日	平成11年 3 月30日 (1999. 3. 30)	(72) 発明者	大島 昭夫 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石 油株式会社中央技術研究所内
		(74) 代理人	100093540 弁理士 岡澤 英世 (外 1 名)
		Fターム (参考)	4J002 CD051 CD065 CD132 CD133 CH084 EV216 FD146 GT00 4J036 AA04 AD01 AD08 AF01 AF06 AH07 AJ01 AJ14 AJ16 AJ18 AK19 DA01 DC02 DC03 DC10 DC11 FB12 JA11

(54) 【発明の名称】 複合材料用エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 プリプレグの製造が容易で、耐熱耐湿性に優れた複合材料の製造が可能な複合材料用エポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂と、4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂と、フェノキシ樹脂と、好ましくはフェノールノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ系混合物に、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホンを配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 20～50重量部の(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂と、10～30重量部の(B)4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、15～40重量部の(C)オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂と、3～15重量部の(D)フェノキシ樹脂を含有するエポキシ系混合物100重量部に対して、ジアミノジフェニルスルホンを20～45重量部配合した複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記のエポキシ系混合物が、35重量部以下の(E)フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含有する請求項1記載の複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複合材料用エポキシ樹脂組成物に関し、印刷インキ用ロール、自転車パイプ、圧力容器等の用途に適した複合材料用エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維、ガラス繊維等を補強材とする複合材料は、ゴルフシャフト、釣竿、テニスラケット等のスポーツ・レジャー用品、航空機関係、印刷インキ用ロール、圧力容器等の工業材料として利用されているほか、医療関係の分野や建築土木関係の分野でも、資材の一つとして広く使用されている。近年においては、かかる複合材料を工業材料部品の製造に使用する例が多い。強化繊維プラスチック(FRP)、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などの複合材料は、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維等の強化繊維に、マトリックス樹脂を含浸させてプリプレグとなし、これらを積層して適当な温度で硬化させて得るのが通例である。そして、CFRPのマトリックス樹脂としては、炭素繊維に対する接着性に優れたエポキシ樹脂が採用されている。しかしながら、この種のエポキシ樹脂として従来汎用されているビスフェノールA型エポキシ樹脂は耐熱性に劣り、コンジョット物性、特に積層剪断強度(ILSS)が低い欠点がある。一方、多官能エポキシ樹脂は、耐熱性に優れているものの反応性が高いため、他の成分との配合時に安全性を心配する必要があり、得られた樹脂組成物の品質を一定に保持することが難しいという問題がある。これに加えて、樹脂組成物の主成分が多官能エポキシ樹脂である場合は、これを強化繊維に含浸して得られるプリプレグなどのタックが強いため取り扱い難く、作業性が損なわれるてしまう問題がある。そして、このプリプレグを成形すべく加熱した場合には、樹脂組成物の加熱時の粘度が著しく低いため、金型内でのプリプレグの動揺ないしは樹脂の漏洩が起りやすく、これに原因して精度の高い成形体を得るのが難しい不都合がある。

成形時の粘度をコントロールするため、エポキシ樹脂の硬化剤として、ジアミノジフェニルスルホンとジシアンジアミドを併用し、さらに硬化促進剤をも樹脂組成物に添加することが、特開昭59-207920号公報に提案されているが、この方法は、プリプレグの耐湿性を損なう欠点がある。さらに、従来のエポキシ樹脂組成物を用いて得たプリプレグは、成形時に硬化歪みが生じるため、成形体に層間剥離やクラックが発生してしまう欠点がある。硬化歪みが生じる一因は、樹脂組成物中に占める低分子量エポキシ樹脂の量が過多であるためと考えられているが、低分子量エポキシ樹脂の代わりに、常温で固体のビスフェノール型エポキシ樹脂を使用した場合は、硬化物のガラス転移点が低下する問題がある。エポキシ樹脂組成物は印刷ロールの分野でも、近年、その利用が図られており、ゴム被覆を施したCFRP製ロールがその例である。この種の印刷ロールは、CFRP管に未加硫ゴムを巻き付け、これを150℃のスチーム加熱下に加硫する方法で得ているが、250°Fで硬化する従来のエポキシ樹脂を利用したCFRP管は、加硫に際してのスチーム加熱で変形、膨張、剥離などを起こす問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した様々な問題点を解決するために、プリプレグの製造に際しては過度のタック性が発現することがなく、しかも得られたプリプレグは貯蔵安定性並びに成形性に優れ、さらにそのプリプレグからは耐熱耐湿性に優れた成形体を得ることできる複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係る複合材料用エポキシ樹脂組成物は、20～50重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂と、10～30重量部の4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、15～40重量部のオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂と、3～15重量部のフェノキシ樹脂を含有するエポキシ系混合物100重量部に対して、ジアミノジフェニルスルホンを20～45重量部配合してなる。上記のエポキシ樹脂系混合物は、35重量部以下のフェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含有することができる。

【0005】

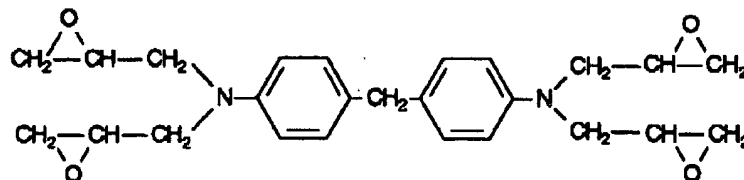
【発明の実施の形態】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物において、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホンの配合量は、エポキシ系混合物100重量部を基準に決定されるが、そのエポキシ系混合物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂((A)成分)と、4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂((B)成分)と、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂((C)成分)と、フェノキシ樹脂((D)成分)を必須に含有し、そのそれぞれの含有量は(A)成分が2

0～50重量部、好ましくは35～48重量部、(B)成分が10～30重量部、好ましくは15～25重量部、(C)成分が15～40重量部、好ましくは(D)成分が3～15重量部の範囲にある。上記のエポキシ系混合物100重量部当りに含まれる(A)成分の量が、20重量部を下回った場合は、混合物の粘度が高くなって炭素繊維等の繊維束への含浸が困難になるので、その場合には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を、なかでも分子量の小さいフェノールノボラック型エポキシ樹脂を前記混合物に配合することが好ましい。(A)成分の量が55重量部を上回った場合は、混合物の粘度調整が困難になって適正なブリブレグの製造が難しくなる。さらに、その硬化物のガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下する。(B)成分の量が、上記エポキシ系混合物100重量部当り10重量部を下回った場合は、当該混合物が硬化した際のガラス転移温度を高温域に保持できず、30重量部を上回った場合は、ブリブレグの貯蔵安定性及び耐湿性が悪化する。(C)成分の量が、上記エポキシ系混合物100重量部当り15重量部を下回った場合は、ブリブレグを成形体に加工する際に剥離が起こりやすく、45重量部を越えた場合は、混合物の粘度が増大するために炭素繊維への含浸に支障を来し、加えて硬化物のガラス転移温度も低下する。(D)成分の量が、上記エポキシ系混合物100重量部当り3重量部未満である場合は、混合物の粘度調整が難しくなるばかりでなく、混合物が硬化する際の粘度が低下する。このため、ブリブレグは樹脂漏れを起し易く、加えてタック及びドレープが弱く*

なりやすく、成形作業が困難になる。15重量部を越えた場合は、混合物の粘度が高くなりすぎて炭素繊維等への含浸が困難になり、満足なブリブレグを製造できなくなる虞がある。

【0006】本発明の(A)成分であるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応生成物であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、ビスフェノールFとエピクロロヒドリンとの縮合反応生成物である。本発明で使用するビスフェノールA型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が170～190の範囲にあり、25℃における粘度が9.0～15ポイズの範囲にあることが好ましい。この種のビスフェノールA型エポキシ樹脂には、エピコート828（油化シェルエポキシ社製）、エポトートYD128（東都化成社製）、エピクロン840（大日本インキ化学工業社製）等の市販品が包含される。また、本発明で使用するビスフェノールF型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が155～190の範囲にあり、25℃における粘度が4.0～4.5ポイズの範囲にあることが好ましい。この種のビスフェノールF型エポキシ樹脂には、エピコート807（油化シェルエポキシ社製）、エポトートYDF170（東都化成社製）、エピクロン830（大日本インキ化学工業社製）等の市販品が包含される。本発明の(B)成分である4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、ジアミノジフェニルメタンとエピクロロヒドリンとの縮合反応物であって、次の一般式で表される。

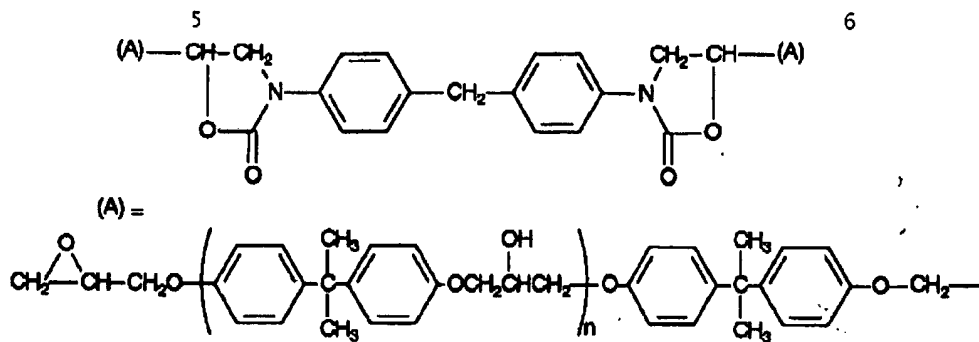
【化1】



上記の4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が110～135の範囲にあり、50℃における粘度が4.0～18ポイズの範囲にあるものが好ましい。市販品の例としては、エポトートYH434（東都化成社製）、エポトートYH434L（東都化成社製）、スミエポキシELM434、スミエポキシELM434HV（以上住友化学工業社製）、エピコート604（油化シェルエポキシ社製）、アラルダイトMY72

0（チバ・ガイギー社製）等がある。本発明の(C)成分であるオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートとの反応によって得ることができ、当該エポキシ樹脂は、次の一般式で表すことができる。

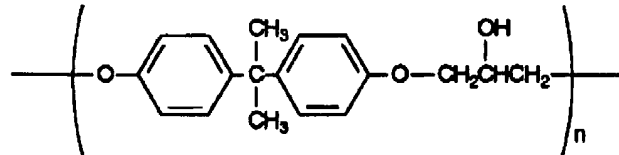
【化2】



(C)成分のエポキシ樹脂を調製するに当っては、ジイソシアネート化合物として、上記したジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート以外に、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソボンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキササンなどが使用可能である。(C)成分のエポキシ樹脂は、そのエポキシ当量が330~500の範囲にあることが好まし *

*く、この種のエポキシ樹脂には、XAC4151、XAC4152(以上旭チバ社製)、タクティクス740、タクティクス741(以上ダウケミカル社製)等の市販品が包含される。本発明の(D)成分であるフェノキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから誘導されるポリヒドロキシエーテルからなる熱可塑性樹脂であって、次の一般式で表される。

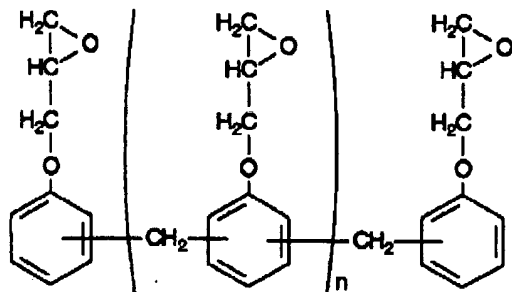
【化3】



本発明で使用されるフェノキシ樹脂は、通常、GPC分析による数平均分子量が10000~28000の範囲にあり、重量平均分子量は60000~118000の範囲にある。市販品としては、フェノートYP-50、フェノートYP-70(以上東都化成社製)、エ

【0007】本発明で言うエポキシ系混合物は、必要に応じて他の樹脂成分を含有することができるが、その樹脂成分はフェノールノボラック型エポキシ樹脂(E成分)であることが好ましい。(E)成分のエポキシ樹脂は、次の一般式で表すことができ、そのエポキシ当量は170~190の範囲にあり、52℃における粘度は35~65ポイズの範囲にある。

【化4】



この種のフェノールノボラック型エポキシ樹脂は、エビコート152、エビコート154(以上油化シェルエポキシ社製)、エボートYDPN638、エボートYDPN601、エボートYDPN602(以上東都化成社製)、ダウエポキシDEN431、ダウエポキシDEN438、ダウエポキシDEN439(以上ダウケミカル社製)、アラルダイトEPN1138(チバガイギー社製)等の名称で市販されている。本発明のエポキシ系混合物に上記の(E)成分を配合する場合、その配合量はエポキシ系混合物100重量部当り35重量部以下、好ましくは25重量部以下の範囲にある。(E)成分の配合量が35重量部を越えると、エポキシ系混合物が増粘し、炭素繊維等への含浸が困難になる。

【0008】本発明の複合材料用樹脂組成物において、硬化剤として使用されるジアミノジフェニルスルホン

40 は、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及び3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンの何れであってもよく、これらの混合物であっても差し支えない。ジアミノジフェニルスルホンは室温で粉末状である。本発明で使用するジアミノジフェニルスルホンは、粒径の上限が20μm以下、好ましくは17μm以下、より好ましくは12μm以下で、かつ粒径の下限が0.01μm以上、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは1μm以上である粉末粒子が、全粉末粒子の65重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上

50 の占めるような粒径分布を備えていることが望ましい。

【0009】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物には、その性能を損なわない範囲で上記した以外のエポキシ樹脂、韌性付与剤、フィラー、着色剤等を配合することができる。そうしたエポキシ樹脂を例示すれば、常温で半固体あるいは固体状のビスフェノールA型エポキシ樹脂のような(A)成分以外のビスフェノールA型エポキシ樹脂、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、トリグリシジルメタン型エポキシ樹脂、3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。10 韌性付与剤としては、反応性エラストマー、ハイカーCTBN変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ニトリルゴム添加エポキシ樹脂、架橋アクリルゴム微粒子添加エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、熱可塑性エラストマー添加エポキシ樹脂等が挙げられる。また、フィラーとしては無機微粒子、例えば、マイカ、アルミナ、タルク、微粉状シリカ、ウォラストナイト、セピオライト、塩基性硫酸マグネシウム、亜鉛末、アルミニウム粉、有機微粒子、例えば、アクリル微粒子、エポキシ樹脂微粒子、ポリウレタン微粒子等を使用することができる。着色剤としては有機顔料ではアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料等、無機顔料では二酸化チタン、黄鉛、コバルトバイオレット、ベンガラ等が挙げられる。また、本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物には、上記したジアミノジフェニルスルホン以外の硬化剤ないしは硬化促進剤を、必要に応じて配合することができる。その硬化剤としては、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルベンゼン等が例示でき、硬化促進剤としては、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三塩化ホウ素モノエチルアミン錯体等が例示できる。20

【0010】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物は、任意の方法で調合することができる。しかし、(A)成分と(C)成分と(D)成分の混合物に、好ましくは(E)成分を加えて140なしシ200℃に加熱混合した後、積極冷却あるいは自然放熱によって120℃以下に冷却し、次いで(B)成分である4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を添加し、混合物の温度が90℃以下に低下してから、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホンを添加する方法が好ましく用いられる。そして、ジアミノジフェニルスルホンの添加に際しては、プリブレグへのボイドの同伴を防ぐために、攪拌しながら真空脱気することが好ましい。この方法によれば、ジアミノジフェニルスルホンを樹脂組成物中に均一に分散させることができ、貯蔵安定性に優れた誦し組成物を得ることができる。なお、エポキシ系混合物の温度が90℃より高い状態で、ジアミノジフェニルスルホンを添加、混合すると、その一部がエポキシ樹脂に溶解して反応してしまうため、樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させて得たプリ*

実施例1

*ブレグの貯蔵安定性が著しく損なわれる。

【0011】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物は、これを強化繊維に含浸させることによってプリブレグを得ることができる。強化繊維には特別な制約はなく、複合材料の強化繊維として用いられる全ての繊維を用いることができる。例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、炭化珪素繊維及び表面処理した有機繊維が任意に使用可能である。2種類以上の強化繊維を使用することもできる。特に軽量で高剛性の成形物が得られることから、強化繊維としては炭素繊維が好まれる。プリブレグの形態は特に限定されず、一方向材、織物、組紐状織物、不織布等の任意の形態が、目的に応じて適宜選択することができる。

【0012】本発明の樹脂組成物を強化繊維に含浸させるに際しても、その含浸方法に特別の限定はない。しかし、樹脂組成物を通常60～90℃に加温して強化繊維に含浸させる、いわゆるホットメルト法が好ましく採用される。このようにして製造されたプリブレグにおける樹脂組成物の含量は、強化繊維と樹脂組成物の総量に対して通常25～50重量%、好ましくは30～45重量%である。プリブレグは最終的には複合材料に成形される。例えば、プリブレグを積層して、オートクレーブ中または加圧プレス等により通常150～200℃で30分～3時間、加熱硬化させることにより複合材料とすることができる。得られた複合材料は、硬化剤として使用したジアミノジフェニルスルホンが分散系(固体)であるにも拘らず、品質が均一かつ安定で、しかもボイドの少ない特長を備えている。本発明の樹脂組成物を使用して得られる複合材料は、例えば、印刷インキ用ロール、自転車パイプ、圧力容器等に使用可能であり、中でもゴム被覆を施して印刷インキ用ロールに使用するCFRP製ドラムの製造に適している。ちなみに、本発明の樹脂組成物を使用したCFRP製ドラムは、150℃における耐熱性に優れているばかりでなく、スチームの影響を受けることも少ないため、寸法精度の優れている。

【0013】

【発明の効果】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物は、従来のエポキシ樹脂組成物には期待できない調合時の安全性を備え、真空脱気により組成物中の気泡を十分に抜くことができる。また、該エポキシ樹脂組成物を含浸して強化繊維に得られるプリブレグは耐湿性及び貯蔵安定性がよく、パイプ等への成形性に優れ、プリブレグから得られた複合材料はボイドが少なく、しかも優れた耐水性を備え、層間剥離やクラックを発生することがない。

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定するものではない。

9	10
(A) ビスフェノールF型エポキシ樹脂	22重量部
[エポトートYDF170(東都化成社製)]	
(B) 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	18重量部
[エポトートYH434L(東都化成社製)]	
(C) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂	34重量部
[XAC4152(旭チバ社製)]	
(D) フェノキシ樹脂	4重量部
[フェノトートYP-70(東都化成社製)]	
(E) フェノールノボラック型エポキシ樹脂	22重量部
[YDPN638(東都化成社製)]	

上記の(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分を160 *イカキュアS粉砕品(和歌山精化工業社製)]を25重量部添加し、真空脱気を20分続けて複合材料用エポキシ樹脂組成物を得た。

℃で2時間混合溶解した後、温度を120℃に下げ、
(B)成分を添加混合した。この混合物の温度をさらに下げた後、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホン[セ*

実施例2

(A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂	46重量部
[エピコートEP828(油化シェルエポキシ社製)]	
(B) 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	23重量部
[エポトートYH434L(東都化成社製)]	
(C) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂	20重量部
[XAC4152(旭チバ社製)]	
(D) フェノキシ樹脂	11重量部
[フェノトートYP-70(東都化成社製)]	

上記の(A)成分、(C)成分及び(D)成分を170℃で2時間混合溶解後、温度を120℃に下げ、(B)成分を添加し、真空脱気を20分続けて複合材料用エポキシ樹脂組成物を得た。

次いで、混合物の温度をさらに下げた後、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホン[セイカキュア*

比較例1

(B) 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	50重量部
[エポトートYH434L(東都化成社製)]	
(E) フェノールノボラック型エポキシ樹脂	50重量部
[エポトートYDPN638(東都化成社製)]	

上記の(B)成分及び(E)成分を85℃で均一に混合した後、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン44重量部を添加し、さらに、硬化促進剤として三塩化ホウ素のジエチルアミン錯体1.5重量部を添加し、十分攪拌混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

ブリブレグ及びこれを用いた複合材の製造とその評価

上記の各実施例及び比較例で得られたエポキシ樹脂組成物を、それぞれ引張弾性率235GPa、引張強度3.53GPaの炭素繊維に含浸し、一方向ブリブレグを作製した(Vfは60vol%)。実施例1～2で得たエポキシ樹脂組成物を用いて得られた各一方向ブリブレグは、室温で一週間放置してもタックおよびドレープの変化がわずかなため、積層時の取り扱いが良かった。しかし、比較例1のエポキシ樹脂組成物を使用して得た一方向ブリブレグは、タックが強すぎ、積層時の取り扱いがきわめて悪く、室温に一週間放置した一方向ブリブレグは、硬化が進みパイプへの巻き付けが困難なほどドレー

プ性が低下した。また、上記の各ブリブレグを使用して複合材料を製造し、切断機を用いて各複合材料を長さ30cm、幅15cmに裁断してCFRP板を作製した。各成形物の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例1及び実施例2のエポキシ樹脂組成物が使用されている成形物は、ボイドの発生が殆どなかったが、比較例1のエポキシ樹脂組成物が使用されている成形物には、多数のボイドが発生していることが認められた。さらにまた、上記の各複合材料を切断して長さ60mm、幅10mm、厚さ1.5mmの試験片を得た。各試験片を150℃のスチーム内に40時間放置したところ、実施例1～2のエポキシ樹脂組成物が使用されている複合材料の重量増加は、それぞれ5.6重量%及び5.5重量%であるのに対し、比較例1のエポキシ樹脂が使用されている複合材料のそれは7.5重量%であって、表面には膨れ、層間剥離及びクラックが認められた。